

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 3238240 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:
H01M 4/42
H 01 M 4/26
B 22 F 9/08

②1 Aktenzeichen: P 32 38 240.5
②2 Anmeldetag: 15. 10. 82
④3 Offenlegungstag: 19. 4. 84

DE 3238240 A1

⑦1 Anmelder:
Grillo-Werke AG, 4100 Duisburg, DE

⑦2 Erfinder:
Glaeser, Wolfgang, Dr.-Ing., 3380 Goslar, DE

Patentamt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Zinkpulver für alkalische Batterien durch Verdüsung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Zinkpulver für alkalische Batterien mit einem Quecksilber-Gehalt von 0,1-10 Gew.-% sowie ggf. weiteren Legierungselementen durch Verdüsung, wobei eine geringfügig überhitzte Schmelze von Zink oder einer Zink-Legierung in Quecksilber oder eine Quecksilber-Zink-Vorlegierung eingetragen, homogenisiert, verdüst und mit einer solchen Menge Wasser vermischt wird, daß dies aufgrund des Wärmehalts der Pulverteilchen verdampft. Hierdurch wird ein besseres und homogeneres Produkt unter umweltfreundlicheren Bedingungen als bisher erhalten.

DE 3238240 A1

ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI 03. 84 408 016/175

6/60

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES
VON KREISLER KELLER SELTING WERNER

3238240

Grillo-Werke AG
Weseler Str. 1

4100 Duisburg-Hamborn

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973
Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln
Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden
Dr. J. F. Fues, Köln
Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln
Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln
Dipl.-Ing. G. Selting, Köln
Dr. H.-K. Werner, Köln

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF

D-5000 KÖLN 1 W/hg /Lö 1191

14. Oktober 1982

Verfahren zur Herstellung von Zinkpulver für alkalische
Batterien durch Verdüsung

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ①. Verfahren zur Herstellung von Zinkpulver für alkalische Batterien mit einem Quecksilber-Gehalt von 0,1 - 10 Gew.-% sowie ggf. weiteren Legierungselementen durch Verdüsung, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) in eine geringfügig überhitzte Schmelze von Zink oder einer für den Batterieeinsatz geeigneten Zinklegierung die erforderliche Menge Quecksilber als Quecksilber-Zink-Vorlegierung einträgt,
 - b) die Schmelze homogenisiert,

- c) die homogenisierte Zink-Quecksilber-Schmelze durch eine oder mehrere Öffnungen aus einem Warmhalteofen in einen geschlossenen Verdüsungskessel einleitet und durch den Aufprall je eines Gasstromes für jeden Schmelzstrahl verdüst
 - d) der Gasstrom vor dem Auftreffen auf dem ihm zugeordneten Schmelzstrahl mit einer solchen Menge Wasser vermenget wird, daß es aufgrund des Wärmeinhalts der Pulverteilchen verdampft.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Geometrie jedes Gasstromes so gewählt ist, daß er etwa einen 180° -Teil eines spitzen Kegelmantels ausfüllt, dessen Spitze in dem Schmelzstrahl zentriert ist und dessen größte Ausdehnung am Austritt an der Luftdüse einen Durchmesser von ca. 25 mm hat, wobei der Öffnungswinkel des Kegelmantels ca. 30° beträgt und zwischen dem Schmelzstrahl und der Achse des Kegelmantels ein Winkel von ca. 10° eingehalten wird, wobei die Ausdehnung des Kegelmantels senkrecht zur Mantelfläche wesentlich geringer ist als die Stärke des Schmelzstrahls.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zerschlagung des Schmelzstrahles zwar im wesentlichen nur durch den Gasstrom erfolgt, daß jedoch die Wahrscheinlichkeit des Zusammenpralls zwischen einem Wassertropfchen und einem Pulverteilchen nahezu eins ist und daß die Menge des Wassers so bemessen ist, daß es gerade restlos verdampfen kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Zinkpulver für alkalische Batterien mit einem Quecksilbergehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% sowie ggf. weiteren Legierungselementen durch Verdüsung.

- 5 Zinkpulver für alkalische Batterien muß eine Reihe von Bedingungen erfüllen, die für die Funktionen der Batterien als wesentliche Voraussetzungen anzusehen sind. So ist es beispielsweise erforderlich, daß das Zinkpulver nicht mit dem Elektrolyten der Batterie unter Gasentwicklung reagiert.
- 10 Aufgrund der relativ großen Wasserstoffüberspannung hat reinstes Zink nur geringe Neigung, sich unter Wasserstoffentwicklung in Wasser zu lösen. Verunreinigungen im Zink beschleunigen jedoch diese Auflösung. Durch bestimmte Zusätze zum Zink, vor allem durch Legierungselemente wie
- 15 Quecksilber, Blei und Cadmium, aber auch Zinkoxid, kann die Gasung verringert werden und dadurch der Einfluß von Verunreinigungen kompensiert werden. Zinkpulver für alkalische Batterien enthält daher im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-% Quecksilber und ggf. weitere Legierungselemente.
- 20 Da die Gasentwicklung des Zinkpulvers ein Oberflächeneffekt ist, wird sie vor allem durch Verunreinigungen an der Oberfläche der Zinkpulverteilchen verursacht. Zur Kompensation der Gasentwicklung durch Verunreinigungen würde es somit ausreichen, die Oberfläche des Zinkpulvers mit
- 25 Quecksilber zu belegen. Es sind daher eine Reihe von Verfahren zur nachträglichen Amalgamierung von Zinkpulver beschrieben. Bei diesen Verfahren muß jedoch durch ausgewählte und kontrollierte Mischverfahren sichergestellt werden, daß alle Pulverteilchen mit der gleichen Menge
- 30 Quecksilber amalgamiert werden.

Obwohl die Gasentwicklung ein Oberflächeneffekt ist, kann auch gleichmäßig im Zink vorhandenes Quecksilber die Gasentwicklung der Zinkpulverteilchen unterbinden. Es ist daher prinzipiell möglich, die Oberflächenamalgamierung durch eine Legierung mit Quecksilber vor der Pulverherstellung zu ersetzen.

Ein Verfahren zur Herstellung von Zink-Amalgam-Pulver aus einer Zink-Quecksilber-Legierung ist beispielsweise in der DE-OS 24 41 356 beschrieben. Es fehlen jedoch hierin jegliche Angaben über die Art der Ausführung des Verfahrens, so daß die Nacharbeitung nicht ohne weiteres möglich ist. Das erste Problem taucht bereits auf beim Einbringen von Quecksilber in eine flüssige Zinkschmelze. Metallisches Quecksilber kann nämlich nicht durch die Oberfläche der Zinkschmelze eingetragen werden, da dabei das Quecksilber in nicht zu vertretendem Maße aus dem Schmelzofen verdampfen würde. Das Einspeisen von Quecksilber durch Zuführung unterhalb der Oberfläche der Schmelze ist ebenfalls sehr schwierig, da nur wenige Materialien eingesetzt werden können, die mit flüssigem Zink verträglich sind und nicht zu einer Kontaminierung führen.

Das zweite Problem zeigt sich beim Verdüsen einer Zink-Quecksilber-Schmelze. Aus der relativ großen Oberfläche der Zinkpulverteilchen verdampft nämlich das Quecksilber in erheblichem Maße. Es sind daher umfangreiche Schutzmaßnahmen erforderlich, um die Bestimmungen des Arbeits- und Umweltschutzes einzuhalten. Das so erhaltene Produkt erweist sich weiterhin als nicht optimal, da durch das Verdampfen von Quecksilber aus den Zinkpulverteilchen insbesondere die feinen Pulverteilchen aufgrund ihrer relativ größeren Oberfläche mehr Quecksilber verlieren als die großen Zinkpulverteilchen.

Gerade die feinen Pulverteilchen führen aber aufgrund ihrer größeren Oberfläche zur stärkeren Gasung als die großen Zinkpulverteilchen.

5 Ein weiteres Problem der Verdüsung von Quecksilber-Zink-Schmelzen ist die Entstehung von Unter- und Überkorn, welches für Batteriefüllungen nicht geeignet ist. Geeignet sind nur Korngrößen zwischen 70 und 800 μ . Alle Anteile, die größer oder kleiner als dieser Bereich sind, müssen entfernt werden. Sie enthalten aber erhebliche Mengen
10 Quecksilber und müssen deshalb in geeigneter Weise aufgearbeitet werden. Dies ist nicht nur aus Umweltschutzgründen sondern auch aus Kostengründen notwendig, da Quecksilber aufgrund seines höheren Preises etwa den gleichen Anteil am Rohmaterialwert darstellt wie das Zink. Insbesondere
15 die Aufarbeitung des Feinkorns ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden, da es wegen der Oxidbelegung unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht eingeschmolzen werden kann.

20 Man könnte theoretisch annehmen, daß eine Reihe der genannten Nachteile und Schwierigkeiten bei der Verdüsung von flüssigen Zink-Quecksilber-Schmelzen umgangen werden könnten, wenn man statt der üblichen Gasverdüsung eine Wasserverdüsung vornehmen würde. Dies stellt aber nur eine Verschiebung des Problems dar, da bei der Trocknung des
25 Zinkpulvers im Anschluß an die Wasserzerstäubung die gleichen Probleme der Quecksilberverdampfung aus den Zinkpulverteilchen auftreten. Außerdem führt der längere Aufenthalt des Quecksilbers im Prozeßwasser der Zerstäubung zu Produktverschlechterungen und unkontrollierten Zink-
30 oxidgehalten.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von Zinkpulver für alkalische Batterien mit einem Quecksilbergehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% sowie ggf. weiteren Legierungselementen durch Verdüsung zu entwickeln, welches einfach, umweltfreundlich und wirtschaftlich durchführbar ist und dabei zu Produkten mit einwandfreier Qualität führt.

Diese Aufgabe kann überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß man

- 10 a) in eine geringfügig überhitzte Schmelze von Zink oder einer für den Batterieeinsatz geeigneten Zinklegierung die erforderliche Menge Quecksilber als Quecksilber-Zink-Vorlegierung einträgt,
- b) die Schmelze homogenisiert,
- 15 c) die homogenisierte Zink-Quecksilber-Schmelze durch eine oder mehrere Öffnungen aus einem Warmhalteofen in einen geschlossenen Verdüsungskessel einleitet und durch den Aufprall je eines Gasstromes für jeden Schmelzstrahl verdüst
- 20 d) der Gasstrom vor dem Auftreffen auf dem ihm zugeordneten Schmelzstrahl mit einer solchen Menge Wasser vermennt wird, daß es aufgrund des Wärmeinhalts der Pulverteilchen verdampft.

In der Stufe a) wird somit zunächst einmal die erforderliche Menge Quecksilber ggf. zusammen mit weiteren Legierungselementen in Form einer Quecksilber-Zink-Vorlegierung eingetragen. Diese Vorlegierung wird beispielsweise durch inniges Vermischen von Quecksilber mit zuvor

hergestelltem Zinkpulver oder Amalgampulver hergestellt. Besonders geeignet ist das bei der Verdüsung anfallende Unter- und Überkorn, welches mit metallischem Quecksilber so vermischt wird, daß eine feste Vorlegierung entsteht, die zu Barren mit bestimmten Abmessungen und Gewichten geformt werden können. Diese Vorlegierung kann in den Schmelzofen ohne Schwierigkeiten eingetragen werden, da sie aufgrund ihrer großen spezifischen Dichte sofort unter die Oberfläche des Zinkbades sinkt. In dem geringfügig überhitzten Zinkbad löst sich die Vorlegierung rasch und verteilt sich homogen. Die Homogenisierung kann gewünschtenfalls mechanisch oder elektrodynamisch beschleunigt werden. Auf alle Fälle bereitet die Einbringung des Quecksilbers erfindungsgemäß keine Schwierigkeiten. Gleichzeitig bietet sie die nahezu bestmögliche Verwendung für das bei der Verdüsung anfallende und daher für Batterien nicht verwendbare Unter- und Überkorn.

In der Stufe c) wird durch die Zugabe von vorzugsweise chemisch reinem Wasser zum Gas der Zerstäubung die Abkühlzeit des Zinkpulvers wesentlich verkürzt. Hieraus ergibt sich nicht nur eine wesentlich geringere Verdampfung von Quecksilber aus den entstehenden Zinkpulverteilchen, sondern auch die Möglichkeit einer günstigeren geometrischen Gestaltung des Verdüsungskessels. Da nur so viel Wasser zugegeben wird, wie durch den Wärmegehalt der Zinkpulverteilchen verdampfen kann, werden gleichzeitig die Nachteile einer reinen Wasserverdüsung vermieden. Das Pulver fällt am Ausstrag des Verdüsungskessels fließfähig und vorzugsweise bis auf Raumtemperatur abgekühlt an. Die bei der Wasserzerstäubung erforderliche Abtrennung des Prozeßwassers und die nachfolgende Trocknung des Pulvers können ebenfalls entfallen.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, daß durch eine besondere Geometrie des Gasstrahls bei der Verdüsung, verbunden mit der Zugabe von Wasser zum Verdüsungsprozeßgas eine Verringerung der Schüttdichte des Zinkpulvers erreicht werden kann. Die Schüttdichte des Zinkpulvers soll für alkalische Batterien möglichst niedrig sein. Diese Forderung ergibt sich daraus, daß das Zinkpulver einerseits eine möglichst große Oberfläche haben soll und zum anderen doch in der Paste so gepackt vorliegt, daß sich die Zinkpulverteilchen oft und innig berühren. Dennoch soll die Auflösung des Zinks im Elektrolyten und die Verteilung durch Diffusion nicht behindert werden. Diese Forderung bedeutet somit, daß die Batterie relativ große Ströme bei relativ geringem inneren Widerstand abgeben kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren führt die Verdüsung und rasche Abkühlung der Zinkpulverteilchen zu einer Form der Zinkpulverteilchen, die bei gleicher Korngrößenverteilung eine geringere Schüttdichte aufweisen als die bisher bekannten Zinkpulver.

Optimale Ergebnisse werden daher erzielt, wenn die Geometrie jedes Gasstromes so gewählt ist, daß er etwa einen 180° -Teil eines spitzen Kegelmantels ausfüllt, dessen Spitze in dem Schmelzstrahl zentriert ist und dessen größte Ausdehnung am Austritt an der Luftdüse einen Durchmesser von ca. 25 mm hat, wobei der Öffnungswinkel des Kegelmantels ca. 30° beträgt und zwischen dem Schmelzstrahl und der Achse des Kegelmantels ein Winkel von ca. 10° eingehalten wird, wobei die Ausdehnung des Kegelmantels senkrecht zur Mantelfläche wesentlich geringer ist als die Stärke des Schmelzstrahls.

Besonders vorteilhaft ist weiterhin, wenn die Zerschlagung des Schmelzstrahls zwar im wesentlichen noch durch den Gasstrom erfolgt, die Wahrscheinlichkeit des Zusammenpralls zwischen einem Wassertröpfchen und einem Pulverteilchen jedoch nahezu eins ist und dabei die Menge des Wassers so bemessen ist, daß es gerade restlos verdampfen kann.

Erfindungsgemäß erhält man so ein Zinkpulver mit einer Korngrößenverteilung zwischen 45 und 800 μ . Durch Optimierung ist es möglich, für den Kornbereich von 70 bis 500 μ sogar ein Schüttgewicht von 2,3 kg/l zu erhalten. Der Quecksilbergehalt der erfindungsgemäß erhaltenen Pulverteilchen schwankt unabhängig von der Korngrößenverteilung nur um $\pm 5\%$, während der Quecksilbergehalt von Pulverteilchen, die nach herkömmlichem Verfahren hergestellt wurden, 10 Gew.-% oder mehr Quecksilber verlieren, und zwar in verstärktem Maße aus den feineren Pulverteilchen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einem Schmelzofen werden 1.000 kg Zink eingetragen, geschmolzen und auf 500° C erhitzt. Aus einer vorangegangenen Verdüsung wurde durch Siebung 100 kg Unterkorn
5 in Teilchen kleiner als 75 μ und 100 kg Überkorn in Teilchen-
größen über 800 μ abgetrennt. Diese für die Batterien nicht
verwendbaren Fehlkornfraktionen wurden mit 80 kg Queck-
silber amalgamiert und in Barrenform gepreßt. Nach dem
vollständigen Aushärten des Amalgams werden die Barren in
10 die Schmelze eingetragen. Dort sinken sie sofort unter die
Oberfläche und beginnen sich aufzulösen. Nach vollständiger
Auflösung und Homogenisierung des Quecksilbers in der
Schmelze, die durch mechanische oder elektrodynamische
Maßnahmen beschleunigt werden kann, wird die Schmelze in
15 einen Warmhalteofen abgegossen und zur Verdüsungsanlage
transportiert. Die Schmelze tritt als feiner Schmelzstrahl
mit einem Durchmesser von 1,5 mm bei einem Durchsatz von
1 kg/Minute in den Verdüsungskessel ein. Aus einer Gasdüse
tritt ein 180° halbkegelmantelförmiger Strahl mit einer
20 Manteldicke von 0,3 mm und einem Öffnungswinkel von 30°
aus. Die Achse des Kegels hat eine Neigung von 10° relativ
zum Schmelzstrahl. Die Luftmenge beträgt etwa 125 l/Minute
und strömt aus der Gasdüse mit einem Druck von 2 bar aus.
Dem Verdüungsprozeßgas werden 30 ml chemisch reines
25 Wasser pro Minute zugegeben.

Das aus dem Verdüsungskessel ausgetragene Zink-Amalgam-
Pulver hat eine Kornverteilung von:

- 2 % größer als 800 μ
- 88 % zwischen 800 und 75 μ
- 30 5 % kleiner als 75 μ
- 5 % kleiner als 45 μ

5 Eine Siebfraktion im Bereich zwischen 75 und 500 μ hat eine Schüttdichte von 2,3 kg/l. Der Quecksilbergehalt der Pulverteilchen im Bereich von 75 bis 500 μ ist mit einer Variation von +/- 5 % unabhängig von der Korngrößenverteilung.

Vergleichsbeispiel

10 Durch die Unterbrechung der Wasserdosierung ändert sich die Korngrößenverteilung des Zinkpulvers nicht. Die Schüttdichte des entstehenden Pulvers beträgt jedoch 2,8 kg/l im Kornbereich von 70 bis 500 μ .

Der Quecksilbergehalt der Pulverteilchen, die kleiner als 100 μ sind, ist 10 % geringer als in den Teilchen, die größer als 100 μ sind.

15 Der Verlust an Quecksilber durch Verdampfen aus den entstehenden Pulverteilchen beträgt ca. 10 Gew.-%.